



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 39 718 A 1**

5 Int. Cl.7:
H 01 L 21/26
H 01 L 21/324
C 30 B 11/02
C 30 B 13/24

31 Aktenzeichen: 198 39 718.6
32 Anmeldetag: 1. 9. 1998
33 Offenlegungstag: 2. 3. 2000

DE 198 39 718 A 1

11 **Anmelder:**

Strunk, Horst P., Prof. Dr., 70197 Stuttgart, DE;
Christiansen, Jens, Prof. Dr., 91054 Buckenhof, DE;
BLZ Bayerisches Laserzentrum Gemeinnützige
Forschungsgesellschaft mbH, 91058 Erlangen, DE

12 **Erfinder:**

Christiansen, Jens Ingwer, Prof. Dr., 91054
Erlangen, DE; Christiansen, Kai, Dipl.-Phys., 91054
Erlangen, DE; Christiansen, Silke, Dr., 91054
Erlangen, DE; Ngendanck, Matthias, Dipl.-Phys.,
90763 Fürth, DE; Strunk, Horst Paul, Prof. Dr., 70197
Stuttgart, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 34 Kristallisation von Halbleiterschichten mit gepulster Laserstrahlung durch Belichtung mit einer Zweistrahlmethode

- 17 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Kristallisation amorpher Halbleiterschichten sowie zur Veränderung der Kristallstruktur polykristalliner Halbleiterschichten durch Bestrahlung mit gepulster Laserstrahlung aus zwei verschiedenen Strahlquellen mit den Laserpulsen LP1 und LP2 (Fig. 1). Die Laserpuls-paare weisen folgende Eigenschaften auf:

A.) Die Laserpulse überlappen zeitlich.
B.) Der Laserpuls LP1 (typische Zeitdauer 30 nsec.) führt zum kurzzeitigen totalen oder partiellen strukturierten Aufschmelzen der bestrahlten Schicht, der homogene (nichtstrukturierte) Laserpuls LP2 erwärmt im wesentlichen nur die geschmolzenen Bereiche und verlängert deren Schmelzdauer.

C.) Die Fluenzen der Laserpuls-paare sind vergleichbar. Wellenlängen, Puls-dauern und Intensitäten der Laserpulse LP1 und LP2 unterscheiden sich in folgender Weise:

$$\lambda_1 < \lambda_2, \tau_1 < \text{bzw. } < \tau_2, I_1 > \text{bzw. } > I_2$$

(Index 1 für LP1, Index 2 für LP2)

Dadurch wird erreicht, daß der LP2 die aufgeschmolzenen Bereiche der Schicht selektiv nachwärmt. Auf diese Weise läßt sich erreichen, daß die Abkühlgeschwindigkeit sich um etwa eine Größenordnung verringern läßt, was zu einer wesentlichen Erhöhung der mittleren Größe der einkristallinen Bereiche in den rekristallisierten Schichten und damit zu einer wesentlichen Vergrößerung der Elektronenbeweglichkeiten in diesen Schichten führt.

Besonders geeignete Laser für den LP1 sind: Excimerlaser (z. B. XeCl) oder frequenzverdoppelte Nd-YAG-Laser ...

DE 198 39 718 A 1

Die vorliegende Patentschrift beschreibt ein Verfahren in dem mittels gepulster Laserstrahlung dünne amorphe Silizium-(a/Si)Filme, oder evtl. auch a/SiGe- und a/Ge-Filme oder andere Halbleiterschichten, die auf amorphen Unterlagen deponiert werden erschmolzen und rekristallisiert werden. Dabei ist es das technische Ziel des Verfahrens zu erreichen, daß das rekristallisierte Material am Ort des aktiven Kanals zu prozessierender Bauelemente (z. B.) Dünnfilmtransistoren (TFTs) in wenigen Quadratmikrometern großen Inseln einkristallin und defektfrei kristallisiert wird. Klassische epitaktische Verfahren scheiden für die Deposition dünner Schichten auf amorphen Unterlagen aus. Demzufolge müssen alternative Prozesse erschlossen werden, die zu einkristallinen Schichten führen. Die etablierten Methoden zur Herstellung mikroelektronischer Bauelemente auf Siliziumbasis (z. B.) basieren auf zwei unflexiblen Prozessen.

1. Bauelemente müssen auf einkristallinen Siliziumsubstraten (Wafern) hergestellt werden.
2. viele monolithische Integrationsprozesse (Lithographie, Oxidation, Dotierung mittels Diffusion oder Implantation, Defektausschleifung, Beschichtung, Kontaktierung, "Packaging") MOS-Prozeßintegration) verlangen nach hohen Prozeßtemperaturen. Diese beiden Anforderungen limitieren die technologischen Anwendungen für Silizium-Dünnfilmtechnologie. Falls man diesen Limitierungen begegnen kann ohne auf Bauelementqualität verzichten zu müssen ist eine Vielzahl weiterer Anwendungen denkbar:

1. Bauelementstrukturen auf temperatursensitiven (Plastik, Glas) Substraten und flexiblen Substraten (Plastik). Dies heißt, daß alle Prozesse tiefen-temperaturkompatibel sind.
2. dreidimensionale Integration bei Verzicht auf Hochtemperaturprozesse.

Für derartige Bauelementanwendungen z. B. (TFTs auf Glas) ist die Schlüsselgröße die strukturelle und damit einhergehend die elektrische Qualität der dünnen Si-Schicht. Diese muß im aktiven Kanal des Bauelementes möglichst defektfrei sein (einkristallin) oder aber allenfalls Kristalldefekte in kontrollierter reproduzierbarer Dichte, Population und Verteilung aufweisen. Tieftemperaturkompatibles und gleichzeitig einkristallines oder sogenanntes "artificially controlled defected", Si-Wachstum auf nichtkristallinen (amorphen) Unterlagen ist erst mit der gepulsten Laserkristallisation möglich geworden. Der Laserschmelz- und Kristallisationsprozeß ist dank detaillierter Untersuchungen von J. S. In et al [1, 2] in den Grundzügen verstanden. Hieraus läßt sich erfindungsgemäß ein modifiziertes Verfahren angeben, bei dem als Folge eines kontrollierten starken Temperaturgefälles zwischen den auf Si-Dünnfilmtechnologie basierenden Strukturen (Bauelementen) und der Substratunterlage einkristallines Wachstum ausgelöst bzw. stimuliert wird, wobei der wesentliche Temperatursprung im Substrat erzeugt wird, wobei jedoch die Tieftemperaturkompatibilität des Substrats eine partielle tolerierbare Einschränkung erfährt.

B. Stand der Technik

Eine amorphe Si-Schicht (a/Si) wird aufgeschmolzen durch einen Laserpuls (beispielsweise Wellenlänge 308 nm, Pulsdauer 20 nsec), sobald die eingestrahelte Fluenz (Intensi-

tät/cm² × Zeit) eine kritische Größe F_{th} am Ende des Laserpulses überschritten hat. Diese Werte hängen nur geringfügig von der Pulsdauer, aber dafür von der Schichtdicke und der Wellenlänge ab.

In unserem Beispiel beträgt $F_{th} = 0,2 \text{ J/cm}^2$ für Schichtdicken von 0,2 µm.

Überschreitet man diesen Wert d. h. $F > F_{th}$, so erhält man nach Wiedererstarung des Materials kristallisiertes Silizium, dabei existiert eine weitere kritische Fluenz $F_m^* > F_{th}$ bei der ein totales Aufschmelzen der gesamten Schicht im Strahlbereich (homogenisierter Strahl) am Laserpulsende erreicht wird. Für 0,2 µm dicke Schichten beträgt dieser Wert $F_m^* \approx 1,9 F_{th}$. Bei Einstrahlung höherer Fluenzen ist das wiedererstartete Material nanokristallin bzw. (je nach Größe von F) amorph. Die Zeit, die verstreicht zwischen dem totalen Aufschmelzen der Schicht und der Wiedererstarung läßt sich mit transientser Reflexion messen. Sie beträgt 50 bis wenige 100 nsec. Es zeigt sich hierbei, daß die Erstarrungszeit abhängig von der Wärmeleitung des Substrates ist. Verwendet man als Unterlage Glas, so ergibt sich bei $F \approx 3-4 F_{th}$ wiederum Kristallwachstum bis zu Kristallitgrößen bis zu 1 µm, während bei Substraten aus einkristallinem Silizium (abgetrennt durch SiO₂ Zwischenschichten bis zu 2 µm Dicke) auch bei hohen F-Werten nur nanokristallines Wachstum beobachtet wird.

Dieser Sachverhalt geht einher mit einem Unterschied in der Materialschmelzdauer als Folge des Unterschiedes in der Wärmeleitfähigkeit des Substrats (Silizium hat eine etwa 50fach höhere Wärmeleitkonstante) (bei Raumtemperatur) als das nur phononisch wärmeleitende Glas. Die Untersuchungen mit den Glassubstraten wurden durchgeführt bei Beschichtung des amorphen Siliziums mit einer Wasser-Deckschicht, d. h. es existiert ein Trägheitsanschluß der durch die Laserstrahlung aufgeschmolzenen Schicht mit teilweise Plasmaabblauf an der Oberfläche. Damit wird erreicht, daß die Temperatur des geschmolzenen Siliziums zu höheren Werten ansteigen kann, was natürlich auch verbunden ist mit einem höheren Druck in der Schmelze (Abschätzungen ergeben Drucke bis zu 3 kbar) [3].

Die zu großen Kristallen führende Laserkristallisation bei Fluenzen $< F_m^*$ (Prozeßfenster) unter der Schwelle des totalen Aufschmelzens (bei 230 mJ/cm²) ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen der Inischen Schule [1, 2] und hat zur Ausbildung und genaueren Untersuchung des SLG (superlateral growth)-Prozesses geführt. Auf diesem Kristallisationsfenster beruhen auch zahlreiche Anwendungen in technologischen Untersuchungen zur Dünnfilmkristallisation. Es ist ferner Stand der Technik, Laserkristallisation auf hocherhitzten Substraten nach diesem Verfahren herbeizuführen. In diesem Fall lassen sich bei Einstrahlung von Fluenzen von der Größenordnung F_m^* bei Substrattemperaturen um 1175°C sehr lange Schmelzdauern herbeiführen. Es zeigt sich dann, daß die so erhaltene bis zu mehreren 100 µsec aufrechterhaltene unterkühlte Si-Fitssigkeit schließlich Keime bildet, aus denen einkristallines Wachstum erfolgt in einem Prozeßfenster ab 1100°C, wobei bei Präparation des Materials in Form von isolierten Si-Inseln (quadratische Form, Kantlänge 50 µm) einkristallines Material resultiert mit niedrigen Defektdichten. Dieses letztere Verfahren führt zu den bisher größten einkristallinen Strukturen, die auf dem jetzigen Stand der Dünnschichttechnologie möglich sind. Die Methode ist wegen der Prozeßtemperatur von 1100°C beschränkt auf Materialien, die in diesem Temperaturbereich handhabbar sind, wie z. B. einkristallines Silizium, Quarzglas, sowie Al₂O₃-Keramik. Aus Kostengründen, aber auch wegen der Attraktivität der Ausweitung dieser Technologie insbesondere für lichtdurchsichtige Bau-

elementstrukturen, ist es in hohem Maße wünschenswert, dies Verfahren auf tieftemperaturkompatible Substrate auszuweiten.

C. Beschreibung der Erfindung

Es ist der Erfindungsgedanke, ein thermisches Verfahren vorzustellen, bei dem ein auf tiefer Temperatur befindliches Substrat sich in Kontakt befindet mit einer Hochtemperaturzone flüssigen Siliziums, bei dem das Ziel verfolgt wird, die Schmelzdauer des Siliziums in ein Zeitfenster von der Größenordnung einige $\times 10^{-7}$ sec bis hin zu einigen $\times 10^{-6}$ sec oder noch weiter auszuweiten, um auf diese Weise einen Kristallisationsprozeß in einer langsam erstarrenden Schmelze zu ermöglichen. Das Verfahren beruht auf dem Einsatz einer Zweistrahlbelichtungsmethode, wobei auf einer vorgegebenen Fläche ein Laserpuls 1 (abgekürzt LP 1) (z. B. Wellenlänge 308 nm, Pulsdauer 20 nsec, Energiedichte $\approx 0,5-1 \text{ J/cm}^2$) eine vorgegebene amorphe Si-Schicht (2) aufschmilzt mit einer Schichtanordnung nach Fig. 2 [Substrat z. B. Glas oder Kunststoff (1a) mit Schutzschicht z. B. aus SiO_2 (1b)]. Dabei wird die oben definierte totale Aufschmelzfluenz F_{on}^* ($\approx 0,36 \text{ J/cm}^2$ bei SiO_2 confinement) (3) überschritten. Ein nachfolgender Laserpuls 2 (abgekürzt LP 2) dient dazu, vor dem totalen Erstarren der Schmelze einzusetzen und die Temperatur des Materials während einer genügend langen Zeit, nämlich während der Laserpulsdauer τ_2 und darüber hinaus (Zeitdauer Größenordnung 0,1 bis 10 μsec , je nach zeitlichem Verlauf der Pulsamplitude) auf so hohem Wert aufrecht zu erhalten, daß dieses Material solange in Form einer unterkühlten Flüssigkeit bestehen bleibt, bis superlaterales Kristallwachstum oder spontane Kristallisation als Folge der (geringfügigen) Unterkühlung einsetzt (Typische Daten des LP 2 (Nd: YAG 1064 nm, Intensität am Anfang $\approx 300 \text{ kW/cm}^2$ evtl. Intensität nach Zeitprogramm fallend, Gesamtpulsdauer bis zu 10^{-5} sec).

Dabei haben die Laserpulse LP 1 und LP 2 folgende Funktionen zu erfüllen:

1. Die amorphe Si-Schicht ist aufzuschmelzen durch den Laserpuls LP 1. Sie wird im Verlauf des Laserpulses erwärmt bis zu einer Temperaturobergrenze die zum Ende des Pulses erreicht wird. Diese Obergrenze ist dann über die Intensität des Laserstrahls so einzustellen, daß eine Temperatur erreicht wird, die höher als die Schmelztemperatur ist, aber niedriger als die Temperatur, bei der eine evtl. anzubringende Deckschicht reißt oder wesentliche Ablation des Materials stattfindet. Empirische Werte für die Obergrenze ergeben dann Werte zwischen 1700°K und 4000°K [rechnerischer Wert, genauer abzuschätzen ist die damit verbundene Obergrenze der eingestrahelten Energie/cm², die jedoch schichtdickenabhängig ist (z. B. $F_{\text{Obergrenze}} \approx 0,5$ bis $1,2 \text{ J/cm}^2$ für eine Schichtdicke von 0,2 μm)]. Auf diese Weise überhitzt Flüssigkeit, bei der ein eventuelles Sieden unter dem Einfluß des Trägheitseinschlusses der Si-Schicht (z. B. durch Beschichtung mit SiO_2 oder bei Unterwasserbelichtung) weitgehend vermieden werden kann, kann jetzt über die phononische Wärmeleitung des Substrates die Wärme in Richtung Substratunterlage ableiten. Dabei ergibt sich bei Anwendung der nichtlinearen Wärmeleitungsgleichung

$$+ \frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \operatorname{div} \operatorname{grad} T + \frac{1}{\rho \cdot c} \eta$$

λ = Wärmeleitungs-konstante, ρ = Dichte, c = spezifische

Wärme des Substrates, η = Wärmeerzeugung pro Volumen im Substrat, T = Temperatur an der Grenze, Si-Schicht-Substratoberfläche und wobei η den durch den LP 2 eingestrahlt und von der Si-Schicht absorbierten Anteil des Energieflusses darstellt, dessen Transfer in das Substrat jedoch noch modellmäßig aufzubereiten ist.

Diese Gleichung beschreibt in durchaus komplexer Weise das Wechselspiel zwischen der aus der Si Schicht in die Unterlage abfließenden Wärme und auf der anderen Seite die Erwärmung der Si-Schicht durch die eingestrahelte Energie des Laserpulses.

2. Der Zeitpunkt, an dem die Größe dT/dt durch Kompensation der beiden Terme gleich Null wird, läßt sich durch physikalische Modellbetrachtungen abschätzen. Es zeigt sich, daß die zunächst einsetzende schnelle Abkühlung der hocherhitzten Flüssigkeit sich mehr und mehr verlangsamt und es ergibt sich, daß bei einem Energiefluß aus dem LP 2 von einigen hundert KW/cm^2 eine Kompensation verbunden mit einem Temperaturminimum entsprechend $dT/dt = 0$ sich einstellen läßt bei Temperaturen (wählbar durch Einstellung der LP 2-Amplitude) um 1400 K bis 1700 K, so zu bemessen, daß gerade noch keine Wiedererstarren der Flüssigkeit einsetzt. Die dann bei anhaltendem LP 2 einsetzende Erwärmung der Schicht läßt sich bei geeigneter Länge von LP 2 für eine bis einige Mikrosekunden aufrechterhalten (abhängig von der Si-Schichtdicke). Hierdurch ist eine Unterkühlphase mit Unterkühlungstemperaturen von wenigen 100 Grad K bei Zeitdauern im Mikrosekundenbereich machbar. Fig. 1 zeigt schematisch den gesamten Zeitverlauf der Temperatur in der Si-Schicht sowie den Verlauf der Intensitäten von LP 1 und LP 2 mit den folgenden Daten: Schichtdicke a/Si : 0,2 μm

$$I_1 = (1 - R_{\text{exc}}) I_1' = 0,1 \cdot \frac{0,5 \text{ J/cm}^2}{30 \cdot 10^{-9} \text{ sec}} = 1,6 \cdot 10^6 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$$

$t_1 = \tau_1 = 30 \text{ nsec}$ (Die Intensität I_1 beschreibt die in der Schicht deponierte Energie/Zeit.)

$$I_2 = (1 - R_{\text{Nd-YAG}}) I_2' = 0,3 \cdot \frac{0,16 \text{ J/cm}^2}{5 \cdot 10^{-7} \text{ sec}} = 10^5 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$$

$t_2 = \tau_2 = 500 \text{ nsec}$ ($T_2 = 3 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$, I_2 beschreibt die in das Substrat abfließende Energie/Zeit.)

Die Laserpulse LP 1 und LP 2 haben dabei folgende Funktionen:

3. Laserpuls 1: Wellenlänge: 248 nm oder 308 nm (Excimer-Laser), aber auch frequenzverdoppelter oder verdreifachter Nd YAG-Laser oder Cu-Dampf-Laser sowie Ti-Saphirlaser (evtl. frequenzverdoppelt) möglich. Zeitdauer $\tau_1 = 10$ bis 30 nsec. Die maximale Temperatur T_{max} in Fig. 1 ist bestimmt durch die Fluenz von LP 1. Die Lage des Temperaturminimums wird bestimmt durch den (komplizierten) zeitlichen Verlauf der Wärmeableitung sowie durch die wählbare Fluenz von LP 2. Die Höhe von T_{min} ist so zu wählen, daß keine totale Erstarrung der Schicht vor Erreichen des zweiten Temperaturmaximums am Ende des LP 2 stattfindet. T_{min} ist damit wenige 100K unterhalb der Schmelztemperatur der Schicht einzustellen. Die Eindringtiefe der Laserstrahlung $(1/\alpha)_{\text{LP 1}}$ sollte kleiner oder vergleichbar mit der Schichtdicke d_{Si} sein Beispiel: $(1/\alpha)_{308 \text{ nm}} \approx 10 \text{ nm}$.

Die von der Schicht pro cm^2 absorbierte Laserenergie beträgt $F \times (1 - R)$, wobei für 308 nm $R \approx 90\%$ beträgt

(temperaturabhängig). Diese Energie wird durch elektronische Wärmeleitung auf die gesamte Si-Schicht verteilt (Zeitdauer $< 10^{-11}$ sec).

4. Laserpuls 2: Energiebedarf etwa 0,1 bis 10 J/cm², Zeitdauer (je nach Pulsform) 0,1–10 µsec. Bei sehr genauer Steuerung der Zeitabhängigkeit der Impulsamplitude sind auch noch höhere Energiedichten und größere Zeitdauern möglich. Zunächst soll der einfachste (und auch für Anwendungen wahrscheinlichste Fall) angenommen werden: Zeitdauer 0,5 µsec, Rechteckimpuls $F_{LP2} \approx 0,15$ J/cm², Wellenlänge 1064 nm (Nd-YAG Laser). Für amorphes bzw. kristallines Si beträgt die Absorptionslänge $(1/\alpha)_{\text{best}} \approx$ ein bis mehrere Mikrometer, so daß das Material bei Schichtdicken von wenigen 100 nm nicht aufgeschmolzen wird. Andererseits hat flüssiges Si metallähnlichen Charakter mit $(1/\alpha)_{\text{flüssig}} \approx 10$ nm mit $R \approx 70\%$, so daß dieses die Strahlung mit hohem Wirkungsgrad absorbiert.

Dieser Sachverhalt, nämlich die Steigerung der Absorption der Strahlung des LP 2 durch die Si-Schicht beim Phasenübergang fest-flüssig um etwa zwei Größenordnungen ist ein wesentlicher Teil des Erfindungsgedankens. Dieser besagt, daß am Ende von LP 1 nur solches Material von der Erwärmung durch LP 2 erfährt wird, das zu diesem Zeitpunkt in flüssiger Form vorliegt. Auf diese Weise ist erfindungsgemäß eine räumliche Strukturierung der Bereiche mit großflächigen Kristalliten möglich.

5. Räumliche Strukturen: Ausgehend vom jetzigen Stand der Technik sind jetzt mehrere Möglichkeiten der Dünnschichtkristallisation gegeben.

5.a) SLG-Methode mit Strichmaske

SLG = superlateral growth [1,2]

Eine Fläche wird durch eine Sequenz von Laserpulsen belichtet und kristallisiert. Eine Strichmaske erzeugt durch einen 308 nm (Beispiel) Excimerlaserpuls (hier: LP 1) eine aufgeschmolzene Zone makroskopischer Länge (z. B. Länge 50 µm) und mikroskopischer Breite (z. B. Breite 4 µm). Der nächste Puls wird aus dem Excimerlaser parallel zur Längsausdehnung um (z. B.) 3 µm versetzt eingestrahlt, so daß eine Überlappzone existiert von etwa 1 µm Breite. Die Bewegung wird z. B. durch ein Portalsystem erzeugt. Aus dieser Überlappung wachsen Kristallkeime in die jeweils neu aufgeschmolzene Zone. Die dabei kurzzeitig existierende Phasengrenze fest-flüssig wächst damit (weitgehend einkristallin) in das jeweils neu aufgeschmolzene Gebiet. Wird jetzt der LP 2 so dimensioniert, daß die bestrahlte Fläche, die der LP 1 aufgeschmolzen hat, belichtet wird, so bewirkt LP 2 erfindungsgemäß eine Verlängerung der Schmelzdauer, verbunden mit einem geringfügigen (vorteilhaften) Eindringen der Schmelze in das Grenzgebiet fest-flüssig. Dazu ist keine räumliche Strukturierung des Strahlprofils des LP 2 vonnöten, da dieser im wesentlichen nur die jeweils flüssigen Bereiche erwärmt. LP 2 kann mithin flächenhaft (im allgemeinen homogenisiert) ausgelegt werden.

5.b) Interferometrische Methode: Eine Modifikation dieses lateralen Kristallwachstums ist gegeben, wenn die Laserstrahlung des LP 1 (flächenhaft) als Interferenzstreifensystem eingestrahlt wird, wobei die Phasengrenze fest-flüssig die Zonen maximaler Intensität einschließt. Auch in diesem Falle wird eine Verlängerung der Schmelzdauer durch einen flächenhaft eingestrahelten LP 2

bewirkt. Da das einkristalline Wachstum nach dem jetzigen Stand der Technik auf weisse Mikrometer beschränkt bleibt, ist es sinnvoll, den Interferenzstreifenabstand ebenfalls auf wenige µm zu begrenzen. Aus diesem Grunde ist das Verfahren weniger für Excimerlaserpulse und dafür mehr für Laser mit kleiner Strahldivergenz geeignet. Frequenzverdoppelte oder frequenzverdreifachte Nd-YAG-Laser bieten sich hier beispielsweise an. In den Fällen 5a und 5b bilden räumliche Strukturen des Laserstrahls, die durch optische Mittel (Maske oder Interferenz) herbeigeführt wurden, räumlich kontrollierte Korngrenzen (sogenannte GLC = grain boundary location controlled-Si films) in der Siliziumschicht, die ausgehend von der Grenze fest-flüssig zu einem einkristallinen Wachstum im Gebiet der erstarrenden (unterkühlten) Flüssigkeit führen.

5.c) Strukturierung der SiO₂ Deckschicht: Verwendet man ein Streifensystem (3) oder ein System lokalisierter Inseln von SiO₂ Deckschichten auf der (homogenen) a/Si-Schicht (2a, 2b) nach Fig. 3 so bewirkt nach J. S. Im und H. J. Kim [1, 2] das Antireflexverhalten der Deckschicht (schichtdickeabhängig) einen erhöhten Energieeinfall im Bereich unter den Streifen (oder Inseln), so daß sich eine fest-flüssig-Grenze durch geeignete Dimensionierung der Intensität des LP 1 (flächenhaft eingestrahlt) an den Grenzen der nicht beschichteten Bereiche linienhaft oder insel förmig einstellen läßt. Die an diesen Grenzen lokalisierten Kristalle wachsen dann wiederum bei Erstarrung in den flüssigen Bereich unter den Deckschichten hinein. Mit diesem Verfahren werden Flächenkristalle von mehreren Mikrometern Länge erzeugt.

6. Spontane Kristallisation: Neben der beschriebenen SLG (superlateral growth)-Methode bei der stets ein laterales Temperaturgefälle in der Halbleiterschicht hergestellt werden muß, um laterales Kristallwachstum aus der Bereichsgrenze fest-flüssig zu stimulieren, läßt sich das Verfahren der Nachheizung mit einem zweiten Laserpuls auch anwenden für homogene Si-Schichten und für Schichten, bei denen das Silizium selbst strukturiert ist, nicht aber eine evtl. vorhandene transparente Deckschicht eine Struktur aufweist. In diesem Falle läßt sich durch den LP 1 das gesamte Material der Halbleiterschicht großflächig oder aber strukturiert aufschmelzen indem homogene Laserstrahlung verwendet wird. Kristallisation kann jetzt nur stattfinden nach einer gewissen Unterkühlungsphase aufgrund spontaner Kristallkeimbildung. Hierzu sind nach dem Stand der Technik Experimente mit sehr geringen Temperaturdifferenzen zwischen der Substratunterlage und den Si-Schichten in der flüssigen Phase sehr erfolgreich. Das hier vorgelegte Nachheizverfahren mit dem LP 2 erlaubt es jetzt, auf wesentliche Erwärmung der Substratunterlage zu verzichten. Der eingestrahelte LP 2 ist so zu dimensionieren, daß die Abkühldauer sich verlangsamt. Hierzu ist es evtl. von Nutzen, dem LP 2 einen zeitlichen Intensitätsverlauf aufzuprägen derart, daß die zeitabhängige Abkühlung der Si-Schicht durch Anpassung des zeitlichen Impulsverlaufes verzögert wird. In diesem Zusammenhang bieten sich neben den schon erwähnten Nd-YAG Lasern auch CO₂ Laserpulse z. B. aus transversal gepumpten Lasern an. Neben dem Typus TEA (transversal excited atmospheric) sind für Pulsdauern mit Pulslängen im Mikrosekunden-

bereich (mit Pulsschwänzen) besonders transversal gepumpt Laser, die bei Drücken unterhalb 1 Atmosphäre betrieben werden, von Interesse. Hier existieren mehrere Verfahren insbesondere mit höherem Stickstoffanteil und reduziertem CO_2 Anteil im Lasergas und bei Verwendung geeigneter Resonatoren oder bei Kopplung zwischen einem CW-Laser und einem gepulsten Te-Laser (transversal excited) in einem gemeinsamen Resonator. Diese CO_2 -Langpuls-Laser haben Mikrosekundenpulse mit zeitlich abfallender Intensität und typische Intensitäten im 10^5 Watt-Bereich.

Der Patentanspruch 1 beschreibt in pauschaler Weise die Anforderungen an die beiden verkoppelten Laserpulse basierend auf den hier dargestellten Erfindungsgedanken. Fig. 1 beschreibt schematisch den zeitlichen Verlauf der Temperatur in der Halbleiterschicht sowie einen typischen Verlauf der beiden eingestrahlenen Laserpulse. Die Ansprüche 2 und 3 umreißen die zur Realisierung der Laserpulse LP 1 und LP 2 bevorzugten anwendbaren Lasertypen und nehmen Bezug auf die relevanten Intensitäten und Impulslängen. Die Ansprüche 4 bis 6 nehmen Bezug auf die bekannten Verfahren, die zum superlateralen Kristallwachstum führen. Der Anspruch 7 bezieht sich auf die spontane Kristallisation. Der Anspruch 8 nimmt Bezug auf die Anwendung des Verfahrens für die z. B. in der Solartechnik besonders interessanten Halbleitersubstanzen. Dem Anspruch liegt zugrunde, daß die in den Ansprüchen 2 und 3 zur Anwendung gelangenden Lasertypen auf Wellenlängen betrieben werden, die für alle Halbleiter des Anspruchs 8 geeignet sind, da die hierfür wesentlichen Voraussetzungen des Anspruch 1 nämlich ein steiler Abfall des Absorptionskoeffizienten α mit steigender Wellenlänge im sichtbaren Bereich (d. h. zwischen den Wellenlängen von LP 1 und LP 2) sowie Metallcharakter d. h. hoher Wert des Absorptionskoeffizienten im flüssigen Material für die Wellenlängen des LP 2 erfüllt sind.

Literatur

- 1, 2 H. J. Kim and J. S. Im Mat. Res. Soc. Symp. Proceedings, Vol. 321, 1994 und Vol. 397, 1996 [3] S. Christiansen, G. Hintz, M. Albrecht, H. P. Strunk, Ch. Ziener, H. Schilling, R. Sauerbrey, J. Christiansen Confinement in Laser crystallization of amorphous silicon layers on glass Phys. Stat. Sol. (a) 166, p. 675-685, 1998

Patentsprüche

1. Verfahren zur Kristallisation amorpher Halbleiterschichten sowie zur Veränderung der Kristallstruktur polykristalliner Halbleiterschichten durch Bestrahlung mit gepulster Laserstrahlung aus (mindestens) zwei verschiedenen Strahlquellen mit den Laserpulsen LP 1 und LP 2 nach Fig. 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Laserpuls-paare folgende Eigenschaften aufweisen:
 - a) Die Laserpulse überlappen zeitlich oder der LP 2 folgt dem LP 1 in kurzem zeitlichen Abstand (kleiner als die Schmelzdauer des Targetmaterials)
 - b) Der Laserpuls LP 1 (vorzugsweise mit einer typischen Zeitdauer von 10 bis 50 nsec) führt zum kurzzeitigen totalen oder partiellen Aufschmelzen der von ihm bestrahlten Fläche, wobei das Strahlprofil durch optische Maßnahmen eine räumliche oder raumzeitliche Struktur aufweisen kann.
 - c) Der Laserpuls LP 2 ist homogen, vorzugsweise ist seine äußere räumliche Begrenzung gleich mit der äußeren Begrenzung des Profils von LP 1. Die

Strahlung von LP 2 wird im wesentlichen im Bereich der durch LP 1 aufgeschmolzenen Gebiete der Targetoberfläche absorbiert und führt damit zur Verlängerung der Schmelzdauer in diesen Bereichen.

c) Die Wellenlänge der Strahlung des LP 1 ist so gewählt, daß deren Reichweite $(1/\alpha)_{LP1}$ in der zu kristallisierenden Halbleiterschicht kleiner oder vergleichbar ist mit der Schichtdicke. Die Wellenlänge von LP 2 ist so gewählt, daß die Reichweite $(1/\alpha)_{LP2}$ in dieser Schicht im festen Zustand mindestens im Mikrometerbereich liegt, jedoch nur einige Nanometer (bis zu 30 nm) im flüssigen Material beträgt, derart, daß flüssiges Material selektiv die Strahlung absorbiert.

d) Intensität und Pulsdauer sowie der zeitliche Abstand sind so bemessen, daß bei (vorzugsweise) vergleichbarer Fluenz ($F = \text{Intensität} \times \text{Zeitdauer} = I \cdot t$) von LP 1 und LP 2 die Intensität von LP 2 so groß gewählt ist, daß in den relevanten Aufschmelzbereichen ein Wiedererstarren der Schmelze nach dem Ende von LP 1 weitgehend vermieden wird, mit der

Vorschrift $t_1 < t_2$ vorzugsweise $t_1 \ll t_2$ sowie $I_1 > I_2$, vorzugsweise $I_1 \gg I_2$

wobei die Ablationsgeschwindigkeit für LP 2 dessen Fluenz im wesentlichen begrenzt.

2. Verfahren zur Kristallisation von Halbleiterschichten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Realisierung des LP 1 entweder

- a) Fixierlaserlaser mit 248 bzw. 308 nm Wellenlänge oder
- b) Kupferaufdampflaser oder
- c) frequenzverdoppelte oder verdreifachte Nd-YAG Laser und zur Realisierung des LP 2 entweder

- a) Nd-YAG Laserpulse mit 1064 nm Wellenlänge und Zeitdauern $t_2 = 0,5$ bis 2 μsec und Intensitäten bei dünnen Halbleiterschichten um 300 kW/cm^2 sowie $> 300 \text{ kW/cm}^2$ bei dicken Schichten oder
- b) CO_2 -Laserpulse mit $10,6 \mu\text{m}$ Wellenlänge aus TEA oder TE Lasern mit Hauptpulsen der Breite 100 bis 500 nsec und Pulsschwänzen von 1 bis 10 μsec Dauer

verwendet werden.

3. Verfahren zur Kristallisation von Halbleiterschichten nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Realisierung des LP 2 abweichend von den Details des Anspruchs 1 nicht Einzelpulse mit den Daten I_2 , t_2 sondern statt dessen Pulsfolgen aus einer Relaxationsschwingung (sog. spiking) mit Einzelpulsbreiten um 1 μsec zur Anwendung kommen.

4. Verfahren zur Kristallisation von Halbleiterschichten nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Auslösung des superlateralen Kristallwachstums der LP 1 eine Fläche oder mehrere Flächenstücke makroskopischer Länge (z. B. zwischen $30 \mu\text{m}$ bis zu einigen cm) und mikroskopischer Breite (z. B. einige μm) "linienhaft" aufschmilzt mit der Maßgabe, daß der LP 2 diese Fläche ebenfalls bestrahlt, derart, daß das jeweils folgende Laserpuls-paar nach einer aufgeprägten Bewegung des Werkstücks entlang der aufgeschmolzenen Zonen partiell räumlich überlappt.

5. Verfahren zur Kristallisation von Halbleiterschichten nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die räumliche Strukturierung des LP 1

herbeigeführt wird, (alternativ)

- a) durch die Anwendung einer konventionellen Maske oder
- b) durch ein Interferenzstreifensystem nach Durchgang der Strahlung des LP 1 durch ein konventionelles Interferometer.

6. Verfahren zur Kristallisation von Halbleiterschichten nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Auslösung des superlateralen Wachstums ein räumlich periodisches laterales Temperaturgefälle ausgelöst wird durch Anbringung einer periodisch strukturierten transparenten Deckschicht (3) (nach Fig. 3) (z. B. aus SiO_2 , z. B. streifenweise aufgebracht) mit der Maßgabe, daß wegen des Antireflexverhaltens der Anordnung das Material nur hinter den Deckschichten (3) total aufschmilzt und bei Erstarrung das superlaterale Wachstum aufweist, wobei die Erstarrung durch das zeitliche Verhalten der Abkühlung nach Bestrahlung durch LP 2 gesteuert wird.

7. Verfahren zur Kristallisation von Halbleiterschichten nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine homogene oder eine räumlich strukturierte Halbleiterschicht evtl. hinter einer homogenen transparenten Deckschicht durch LP 1 gleichmäßig aufgeschmolzen wird und daß der LP 2 die Aufschmelzdauer verlängert und die Abkühlgeschwindigkeit reduziert und damit das Einsetzen der spontanen Kristallisation verzögert und damit die Dichte der spontanen Kristallisationskeime reduziert.

8. Laserkristallisation nach den Ansprüchen 1 bis 7, 30 dadurch gekennzeichnet, daß das halbleitende Material aus einer der folgenden Substanzen besteht.

- 1. amorphes Silizium aufgebracht nach einem der konventionellen Verfahren
- 2. gemischt amorph-kristallines Silizium aufgebracht nach Laserstrahlablacion aus einem Target
- 3. Ge amorph oder amorph-kristallin
- 4. GeSi amorph oder kristallin oder amorph-kristallin
- 5. Ga-As amorph oder kristallin oder amorph-kristallin

mit der Maßgabe, daß die amorph-kristallinen Modifikationen ebenfalls durch Laserstrahlablacion hergestellt wurden.

Laser crystallization or crystal structure alteration of amorphous or polycrystalline semiconductor layers comprises paired laser pulse irradiation for extended melt time while maintaining a low substrate temperature

Publication number: DE19839718 (A1)

Publication date: 2000-03-02

Inventor(s): CHRISTIANSEN JENS INGWER [DE]; CHRISTIANSEN KAI [DE]; CHRISTIANSEN SILKE [DE]; NGENDANCK MATTHIAS [DE]; STRUNK HORST PAUL [DE]

Applicant(s): STRUNK HORST P [DE]; CHRISTIANSEN JENS [DE]; BLZ GMBH [DE]

Classification:

- **international:** *C30B13/00; C30B13/24; H01L21/20; C30B13/00; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/26; C30B11/02; C30B13/24; H01L21/324*

- **European:** C30B13/00; C30B13/24; H01L21/20D2

Application number: DE19981039718 19980901

Priority number(s): DE19981039718 19980901

Abstract of DE 19839718 (A1)

Amorphous semiconductor layer crystallization or polycrystalline semiconductor layer crystal structure alteration is achieved by paired laser pulse irradiation to provide an extended melt time while maintaining a low substrate temperature. Crystallization of amorphous semiconductor layers or alteration of the crystal structure of polycrystalline semiconductor layers is carried out by irradiation with laser pulses (LP1, LP2) from two pulsed laser beam sources.; The laser pulse pair has the following properties: (a) the pulses overlap or pulse LP2 follows pulse LP1 by a short spacing (shorter than the melting time of the target material); (b) pulse LP1 (preferably with a typical width of 10-50 nsec.) causes brief total or partial melting of the irradiated area, while pulse LP2 is homogeneous and is absorbed in the target surface region melted by LP1 to prolong the melting time; (c) pulse LP1 has a wavelength such that it reaches a depth less than or equal to the layer thickness, while pulse LP2 has a wavelength of LP2 such that it reaches a depth in the micron range in the solid material but only a few (up to 30) nm in the liquid material so that the liquid material selectively absorbs the radiation; (d) the intensity, pulse width and pulse spacing have such values that, at similar fluences ($F = \text{intensity} \times \text{pulse width}$, i.e.; $I \cdot \tau$) of LP1 and LP2, the intensity of LP2 is large enough to avoid re-solidification of the melt after the end of LP1, with the proviso that τ_1 is less than τ_2 , I_1 is greater than I_2 and the ablation threshold for LP2 restricts its fluence.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



Description of DE19839718

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

A. Introduction

The present patent specification describes a method in amorphous silicon (a/Si) of films thin by means of pulsed laser radiation, or possibly, also a/SiGe and a/Ge films or other semiconductor layers, which are deposited at amorphous supports erschmolzen and recrystallized become. It can be attained the technical object of the method that the recrystallized material at the location of the active channel to prozessierender devices (z. B.) Thin film transistors (TFTs) in few square micrometers large islands single crystalline and defective-free crystallized becomes. Classical epitaxial methods separate for the deposition of thin films on amorphous supports. Therefore alternative processes must be opened, which lead to single crystalline layers. The established methods to the production of microelectronic devices on silicon basis (z. B.) are based on two inflexible processes.

1. Devices must become on single crystalline silicon substrates (wafers) prepared.
2. many monolithic processes of integration (lithography, oxidation, doping by means of diffusion or implantation, defect healing, coating, contact, "Packaging" MOS process integration) require for high process temperatures. These two requirements limit the technological applications for silicon thin film technology. Case one these limitations to meet can have to do without without on element quality is more conceivable a variety other applications:

1. Element structures on temperature-sensitive (plastics, glass) substrates and flexible substrates (plastics). This means that all processes are very low-temperature-compatible.
2. three-dimensional integration with renoucement of high temperature processes.

For such applications of elements z. B. (TFTs on glass) the key-large the structural and with it the electric quality of the thin Si layer is accompanying. This must be as defective-free as possible in the active channel of the element (single crystalline) or however if necessary crystal defects in controlled reproducible density, population and distribution exhibit. Very low-temperature-compatible and simultaneous single crystalline or so called "artificially control LED defect", Si growth on non crystalline (amorphous) supports became only with the pulsed laser crystallization possible. The laser bloom and crystallization process are owing to detailed studies of J. S. In et al. [1, 2] in the fundamentals the understood. From this a modified method can be indicated according to invention, for as sequence of a controlled strong temperature gradient the growth triggered single crystalline between the structures (devices), based on Si thin film technology, and the substrate document and/or. stimuliert wird, wobei der wesentliche Temperaturprung im Substrat erzeugt wird, wobei jedoch die Tieftemperaturkompatibilität des Substrats eine partielle tolerierbare Einschränkung erfährt.

B. State of the art

An amorphous Si layer (a/Si) melted by a laser pulse (for example wavelength 308 Nm, pulse duration 20 nanosecond), as soon as the irradiated fluence (Energiedosis/cm² > x time) a critical quantity of FM at the end of the laser pulse exceeded. These values depend only slight ones on the pulse duration, but but on the layer-dense and the wavelength.

▲ top In our example FM = 0.2 amounts to J/cm² > for layer thickness of 0,2 µm M.

One exceeds this value D. h. F > , Then one receives crystallized silicon to FM after resolidification of the material, an other critical fluence Fm* exists > FM, with which total melt opens of the entire layer within the jet range (homogenized beam) at laser-pulsing becomes the achieved. For 0,2 µm m thick layers this value Fm* APPROX 1.9 FM amounts to. With irradiation of higher fluences the again-rigid material is nano-crystalline and/or. (depending upon size of F) amorphous. The time, which elapses between total melt opens the layer and leaves itself to the resolidification with transient reflectance to measure. Them amount to 50 to few 100 nanosecond. It is shown here that the solidification time is dependent of the heat conduction of the substrate. Used one as support glass, then surrenders in the case of F APPROX 3-4 FM again crystal growth up to crystallite sizes up to 1 µm m, during with substrates from single crystalline silicon (separated by SiO₂ interlayers up to 2 µm m thickness) also with high F-values only nano-crystalline growth observed becomes.

This circumstances accompany with a difference in the material fusion duration as sequence of the difference in the thermal conductivity of the substrate (silicon have one for instance 50fach higher thermal conduction-constant) (at room temperature) as the only phononisch heat conducting glass. The studies with the glass substrates became performed on coating of the amorphous silicon with a water cap layer, D. h. it exists an inertia inclusion of the layer with partial plasma formation at the surface, melted by the laser radiation. With the fact achieved becomes that the temperature of the molten silicon can rise to higher values, which natural also connected is with a higher pressure in the melt (estimates results in pressures up to 3 kbar) [3].

The laser crystallization with fluences, leading to large crystals < Fm* (process window) the bottom threshold of total melting (with 230 mJ/cm² >) is subject-matter numerous studies of the Im' school [1, 2] and has to the formation and more exact study of the SLG (super+ lateral growth) - process guided. On this crystallization window also numerous applications in technological studies are based for thin film crystallization. Furthermore it is state of the art to cause laser crystallization on highly heated substrates after this method. In this case Fm* can be caused with substrate temperatures around 1175 DEG C very prolonged fusion lasting with irradiation of fluences of the order of magnitude. Then that the so obtained up to several 100 µm seconds maintained supercooled Si liquid finally forms seeds, from those single crystalline growth made shows up in a process window starting from 1100 DEG C, whereby with preparation of the material in the form of insulated Si islands (square shape, edge length 50 µm m) single crystalline material results with low defect-dense. This latter method leads to the largest single crystalline structures, which are possible on the present conditions

of the thin section technology. The method is because of the process temperature of 1100 DEG C limited on materials, which are manageable in this temperature range, like z. B. single crystalline silicon, quartz glass, as well as Al₂O₃-Keramiken. From cost reasons, in addition, because of the attractiveness of the extension of this technology in particular for light-transparent element structures, it is to a considerable degree desirable to expand this method since very low-temperature-compatible substrates.

C. Description of the invention

To present it as Erfindungsgedanke, thermal methods, with which a located is a substrate on low temperature in contact with a high temperature zone of liquid silicon, becomes traced with which the object, the Schmelzdauer of the silicon into a time window of the order of magnitude some $\times 10 < -7 >$ second up to some $\times 10 < -6 >$ to expand second or still more other, in order to in this way make a crystallization process possible in a slow solidifying melt. The method is based on the use of a two-jet exposure method, whereby on a predetermined surface a laser pulse 1 (abbreviated LP 1) (z. B. Wavelength 308 Nm, pulse duration 20 nanosecond. Energy density APPROX 0.5-1 J/cm² >) a predetermined amorphous Si layer (2) melts with a layer arrangement after Fig. 2 [substrate z. B. Glass or plastic (1a) with protective layer z. B. from SiO₂ (1b)]. The defined above total melt open fluence becomes F_m^* (APPROX 0.36 J/cm² > with SiO₂ confinement) (3) exceeded. A subsequent laser pulse 2 (abbreviated LP 2) serves to begin before total solidifying the melt and the temperature of the material beyond that during a sufficient long time, i.e. during the laser pulse duration rope 2 and (period order of magnitude 0.1 to 10 mu seconds, depending upon time course of the Pulsamplitude) on in such a way high value upstanding for obtained that this material remains existing so long in form of a supercooled liquid, to super-/lateral crystal growth or spontaneous crystallization as sequence (slight) of the undercooling uses (typical data of the LP 2 (lp, YAG 1064 Nm, intensity at the beginning APPROX 300 kW/cm² > possibly. Intensity after time program falling, total pulse duration up to $10 < -5 >$ second).

The laser pulses of LP 1 and LP have to fulfill the 2 subsequent functions:

1. The amorphous Si layer is to melt by the laser pulse LP 1. It will in the course of the laser pulse heated up to a temperature upper limit the end of the pulse achieved becomes. This upper limit is to be stopped then over the intensity of the laser beam in such a way that a temperature is reached, which is higher than the fusing temperature, but lower than the temperature, with the one possibly, cap layer which can be attached tears or substantial ablation of the material takes place. Empirical values for the upper limit result in then values between 1700 DEG K and 4000 DEG K [computational value, more accurate to measure is the upper limit of the irradiated Energie/cm² connected > thereby], which are however layer thickness-dependent (z. B. Fobergrenze APPROX 0.5 to 1.2 J/cm² > for a layer thickness of 0,2 mu m)]. In this way superheated liquid, with eventual simmering the bottom influence of the inertia inclusion of the Si layer (z. B. by coating with SiO₂ or during underwater exposure) to a large extent avoided will can, over the phononische heat conduction of the substrate the warm one toward substrate document derive now. Arises in the case of application of the nonlinear thermal conduction equation

EM15.1

λ = thermal conduction-constant, ρ = density, C = specific heat of the substrate, η = heat generation per volume in the substrate, T = temperature at the boundary, Si layer substrate surface and whereby eta by LP represents 2 the irradiated and from the Si layer absorbed portion of the energy flow, whose transfer into the substrate however still model-moderate is to be prepared.

This equation describes the interrelation between the warm one flowing off from that Si layer into the support in quite complex manner and on the other side the heating of the Si layer by the irradiated energy of the laser pulse.

2. The time, at which the size becomes dT/dt by compensation of the two terms same zero, can be measured by physical views of model. It is shown that the rapid cooling of the highly heated liquid using first results more and more slowed and it that with an energy flow from the LP 2 of some hundred KW/cm² > a compensation connected $dT/dt = 0$ corresponding with a temperature minimum to adjust leaves itself with temperatures (selectable by adjustment of the LP 2-Amplitude) around 1400 K until 1700 K, thus to dimensioned that straight still no resolidification of the liquid begins. Then the heating of the layer using with continuous LP 2 leaves itself maintained with suitable length of LP 2 for one to some microseconds (dependent of the Si layer thickness). Thereby an undercooling phase with undercooling temperatures of few 100 degrees C is feasible with periods in the microsecond range. Fig. 1 shows the schematic entire time course of the temperature in the Si layer as well as the course of the intensities of LP 1 and LP 2 with the subsequent data:

Layer thickness a/Si: 0,2 mu m

EM16.1

T_1 = rope 1 = 30 nanosecond (the intensity I_1 the energy/time deposited in the layer describes.)

EM16.2

t_2 = rope 2 = 500 nanosecond ($I_2' = 3,10 < 5 >$ W/cm² >, I_2 describes the energy/time flowing off into the substrate.)

The laser pulses of LP 1 and LP 2 have thereby the subsequent functions:

3. Laser pulse 1: Wavelength: 248 Nm or 308 Nm (excimer lasers), in addition, frequency-doubled or trebled lp YAG lasers or cu vapor lasers as well as Ti sapphire laser (possibly, frequency-doubled) possible.

Period rope 1 = 10 to 30 nanosecond. The maximum temperature T_{max} in Fig. 1 is certainly by the fluence of LP 1. The layer of the temperature minimum becomes certain by (complicated) the time course of the heat dissipation as well as by the selectable fluence of LP 2. The height of T_{min} is to be selected in such a way that no total solidification of the layer before reaching the second temperature maximum at the end of the LP 2 takes place. T_{min} is to be adjusted thereby few 100K below the melting temperature of the layer. The depth of penetration of the laser radiation (1 alpha) LP 1 should small or comparable with the layer thickness d_s its example: (1 alpha) 308 Nm APPROX 10 Nm.

Of the layer per cm² the 2x absorbed laser energy amounts to $F \times (1-R)$, whereby for 308 Nm R APPROX 90% amounts to (temperature-dependent). This energy becomes distributed by electronic heat conduction on the entire Si layer (period $< 10 < -11 >$ second).

4. Laser pulse 2: Energy requirement about 0.1 to 10 J/cm² >, period (depending upon pulse form) 0.1-10 mu seconds. With very much accurate control of the time dependence of the pulse amplitude also still higher energy density are and larger periods possible. First the simplest (and also for applications most probable case) believed is to become: Period 0.5 mu seconds, square-wave impulse FLP 2 APPROX 0.15 J/cm² >, wavelength 1064 Nm (lp-YAG laser). For amorphous and/or, crystalline Si amounts to the absorption-prolonged (1 alpha) solid APPROX to several micrometers, so that the material is not melted with layer thickness by few 100 Nm. On the other hand liquid Si has metal-similar character with (1 alpha) liquid APPROX 10 Nm with R APPROX 70%, so that this the radiation with high efficiency absorbed.

This circumstances, i.e. the increase of the absorption of the radiation of the LP 2 by the Si layer with the phase transition liquid around approximately two orders of magnitude are a substantial portion of the invention thought. This means that at the end of LP 1 only such material of the heating becomes by LP 2 detected, which is present at this time in liquid form. In this way a spatial patterning of the

regions with wide crystallites possible is according to invention.

5. Spatial structures: On the basis of the present state of the art now several possibilities of the thin section crystallization are given.

5.a) SLG method with line mask

SLG = super+laterally growth [1, 2]

A surface becomes crystallized by a sequence of laser-pulsed exposed and. A line mask generated by 308 Nm (example) a Excimerlaserpuls (here: LP 1) a melted zone macroscopic length (z. B. Length 50 mu m) and microscopic width (z. B. Wide 4 mu m). The next pulse becomes from the excimer laser parallel the longitudinal extent over (z. B.) 3 mu m offset irradiated, so that an overlapping zone exists from approximately 1 mu m width. The movement becomes z. B. by a portal system generated. From this lap seed crystals grow into the new in each case melted zone. The phase boundary liquid briefly existing thereby grows thereby (to a large extent single crystalline) into the new in each case melted field. If the LP becomes now 2 so dimensioned that the irradiated surface, which melted the LP 1 becomes exposed, so effected LP 2 according to invention an extension of the Schmelzdauer, connected with a slight (favourable) penetration of the melt into the border area liquid. In addition no spatial patterning of the jet profile of the LP 2 is necessary, there this essentially only the liquid in each case regions heated. LP 2 can become therefore planar (generally homogenized) designed.

5.b) Interferometric method: A modification of this lateral crystal growth is given, if the laser radiation of the LP becomes 1 (planarly) irradiated as interference fringe system, whereby the phase boundary includes the liquid zones of maximum intensity. Also into this cases an extension of the Schmelzdauer becomes by planarly irradiated LP 2 effected. Since the single crystalline growth remains to the present state of the art on few micrometers limited, it is meaningful to likewise limit the interference fringe distance to few mu m for m. From this reasons is best the method for Excimerlaserpulse and but more for lasers with small jet divergence suitable. Frequency-doubled or frequency-tripled lp-YAG-lasers offer themselves here for example.

In the cases a and 5b forms spatial controlled grain boundaries (so called GLC = grain boundary location controlled SI of film) in the silicon layer, which lead on the basis of the boundary liquid to a single crystalline growth in the field of the solidifying (supercooled for spatial structures of the laser beam, which became effected by optical means (masque or interference),) liquid.

5.c) Patterning of the SiO₂ cap layer: Used one one a strip system (3) or a system localized islands of SiO₂ cap layers on (homogeneous) the a/Si layer (2a, 2b) after Fig. 3 so effected after J. S. In and H. J. Kim [1, 2] the anti reflex behavior of the cap layer (layer thickness-dependent) an increased energy idea in the region the bottom strips (or islands), so that a liquid boundary can be adjusted by suitable dimensioning of the intensity of the LP 1 (planarly irradiated) at the boundaries of the not coated regions linear or iniselform. The crystals localized at these boundaries grow then again with solidification into the liquid region the bottom cap layers. With this method flat crystals of several micrometers become length generated.

6. Spontaneous crystallization: Beside the described SLG (super+lateral growth) - method with that always a lateral temperature gradient in the semiconductor layer prepared will must, in order to stimulate lateral crystal growth from the range limitation liquid, can the method of reheating with a second laser pulse also be used for homogeneous Si layers and for layers, is structured with which the silicon, not however one possibly, present transparent cap layer a structure exhibits. Into this cases leaves itself wide or however by LP 1 the entire material of the semiconductor layer to structured melt opens as the homogeneous laser radiation used becomes. Crystallization can now only take place after a certain undercooling phase due to spontaneous incipient crystal formation. For this experiments with very small temperature differences between the substrate document and the Si layers are in the liquid phase very successful to the state of the art. The here presented reheating procedure with the LP 2 allowed it now to do without substantial heating of the substrate document. The irradiated LP 2 is to be dimensioned in such a way that the cooling duration itself slowed. For this is it possibly, of use to impress to the LP 2 a temporal intensity process in such a manner that the time-dependent cooling of the Si layer becomes delayed by matching of the temporal impulse process. In this connection also CO₂ laser of pulses z are offered beside the already mentioned lp-YAG lasers. B. from transverse pumped lasers on. Beside the type TEA (transverse excited atmospheric) are for pulse durations with pulse-prolonged in the microsecond range (with pulse tails) particularly transverse pumped lasers, which become operated with printing below 1 atmosphere, of interest. Here several methods exist in particular with higher nitrogen portion and reduced CO₂ portion in the laser gas and with use of suitable resonators or with coupling between a CW-laser and a pulsed width unit laser (transverse excited) in a common resonator. This CO₂ prolonged pulse laser has microsecond pulses with temporal sloping intensity and typical intensities in 10< 5> Watt region.

The claim 1 describes the requirements in overall manner to the two verkoppelten laser pulses based on the Erfindungsgedanken represented here. Fig. 1 describes the schematic time course of the temperature in the semiconductor layer as well as a typical course of the two irradiated laser pulses. The claims 2 and 3 outline to the realization of the laser pulses of LP 1 and LP 2 preferred applicable laser types and take respect on the relevant intensities and pulse lengths. The claims 4 to 6 take respect on the prior art methods, which lead to the super+lateral crystal growth. The claim 7 refers to the spontaneous crystallization. The claim 8 takes respect on the application of the method for the z. B. in the solar technology particularly interesting semiconductor substances. The claim it is the basis that laser types on wavelengths operated, arriving in the claims 2 and the 3 at the application, become, which are 8 suitable for all semiconductors of the claim there for this substantial prerequisites claim of the 1 a steep decay of the absorption coefficient alpha with rising wavelength in the visible region (D. h. between the wavelengths of LP 1 and LP 2) as well as a metal character D. h. high value of the absorption coefficient in the liquid material for the wavelengths of the LP 2 satisfied are.

Literature

1, 2 H. J. Kim and J. S. In the material. Res. Soc. Symp. Proceedings, volume. 321, 1994 and of volume. 397, 1996 [3] S. Christiansen, G. Hintz, M. Albrecht, H. P. Stalk, CH. Ziener, H. Schillinger, R. Sauerbrey, J. Christiansen Confinement in lasers crystallization OF amorphous silicone layers on glass



Europäisches
Patentamt
European Patent
Office
Office européen
des brevets

Claims of DE19839718

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Verfahren zur Kristallisation amorpher Halbleiterschichten sowie zur Veränderung der Kristallstruktur polykristalliner Halbleiterschichten durch Bestrahlung mit gepulster Laserstrahlung aus (mindestens) zwei verschiedenen Strahlquellen mit den Laserpulsen LP 1 und LP 2 nach Fig. 1, characterised in that the pairs of laser pulses the subsequent characteristics exhibit.

- a) The laser pulses overlap temporal or the LP 2 follow the LP 1 before long temporal distance (small as the Schmelzdauer of the target material)
- b) The laser pulse of LP 1 (preferably with a typical period from 10 to 50 nanosecond) leads to brief total or partial melt opens of the surface irradiated of it, whereby the jet profile can exhibit a spatial or spatiotemporal structure in optical measures. The laser pulse of LP 2 is homogeneous, preferably is its outside spatial limitation same with the perimeter of the profile of LP 1. The radiation of LP 2 becomes essentially in the region by LP 1 melted fields of the target surface absorbed and leads thereby the extension of the Schmelzdauer in these regions.
- c) The wavelength of the radiation of the LP 1 is a so selected that their range (1 alpha) is LP 1 in the semiconductor layer which can be crystallized smaller or more comparable with the layer thickness. The wavelength of LP 2 is so selected that the range (1 alpha) is appropriate for LP 2 at least in this layer in the solid state in the micrometer range, however only some nanometers (up to 30 Nm) in the liquid material amounts to, in such a manner that liquid material the selective radiation absorbed.
- d) Intensity and pulse duration as well as the temporal distance are so dimensioned that is a 2 so large selected with (preferably) comparable fluence ($F = \text{intensity} \times \text{period} = I \times \text{rope}$) of LP 1 and LP 2 the intensity of LP that 1 to a large extent avoided within the relevant melt open ranges a resolidifying of the melt becomes after the end of LP, with that
Prescription rope 1 < rope 2 preferably rope 1 << rope 2
as well as $I_1 > I_2$, preferably $I_1 >> I_2$

whereby the ablation threshold for LP 2 its fluence essentially limited.

2. Method to the crystallization of semiconductor layers according to claim 1, characterised in that to the realization of the LP 1 either

- a) Excimer laser with 248 and/or. 308 Nm wavelength or
- b) Copper evaporating laser or
- c) frequency-doubled or trebled Ip-YAG laser and to the realization of the LP 2 either

- a) LP-YAG of laser pulses with 1064 Nm wavelength and periods rope 2 = 0.5 to 2 mu seconds and intensities with thin semiconductor layers around 300 kW/cm< 2> as well as > 300 kW/cm< 2> with thick layers or
- b) CO₂-Laserpulse with 10,6 mu m wavelength from TEA or width unit lasers with mainpulsed of the width 100 to 500 nanosecond and pulse tails of 1 to 10 mu seconds duration

▲ top used become.

3. Methods to the crystallization of semiconductor layers after the claims 1 and 2, characterised in that to the realization of the LP 2 different of the details of the claim 1 not single pulses with the data I₂, rope 2 separate instead of its pulse trains from a relaxation oscillation (so-called, spiking) with single pulse-wide around 1 mu second to the application come.

4. Method to the crystallization of semiconductor layers after the claims 1 to 3, characterised in that for the release of the super+lateral crystal growth of the LP 1 a surface or several pieces of flat of macroscopic length (z. B. between 30 mu m up to some cms) and microscopic width (z. B.) "lineful" it melts some mu m under the condition that the LP 2 this surface likewise irradiated, in such a manner that the subsequent in each case pair of laser pulses after an impressed movement of the workpiece along the melted zones partial spatial overlapped.

5. Method to the crystallization of semiconductor layers after the claims 1 to 4, characterised in that the spatial patterning of the LP 1 effected becomes, (alternative)

- a) by the application of a conventional masque or
- b) by an interference fringe system after passage of the radiation of the LP 1 by a conventional interferometer.

6. Method to the crystallization of semiconductor layers after the claims 1 to 3, characterised in that for the release of the super+lateral growth a spatial periodic lateral temperature gradient triggered becomes by mounting of a periodic structured transparent cap layer (3) (after Fig. 3) (z. B. from SiO₂, z. B. streifenweise applied) under the condition that because of the anti reflex behavior of the arrangement the material melts the only rear cap layers (3) total and exhibits with solidification the super+lateral growth, whereby the solidification becomes by the temporal behavior of the cooling after irradiation by LP 2 controlled.

7. Method to the crystallization of semiconductor layers after the claims 1 to 3, characterised in that an homogeneous or a spatial structured semiconductor layer possibly, a rear homogeneous transparent cap layer by LP 1 uniform is melted and that the LP 2 the melt open duration extended and the cooling speed reduced and thus the insertion of the spontaneous crystallization delayed and thus the density of the spontaneous crystallization germs reduced.

8. Laser crystallization after the claims 1 to 7, characterised in that the semiconductive material from one of the subsequent substances

exists.

1. amorphous silicon applied after one of the conventional methods
2. mixed amorphous-crystalline silicon applied after laser beam ablation out a target
3. Ge amorphous or amorphous-crystalline
4. GeSi amorphous or crystalline or amorphous-crystalline
5. ATMs amorphous or crystalline or amorphous-crystalline

under the condition that the amorphous-crystalline modifications became likewise prepared by laser beam ablation.